Ueber Cyclisierungsprodukte phenylierter Glutarsäuren

und

Cinchoninsäuresynthesen nach Döbner mit Benzidin und seinen Homologen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

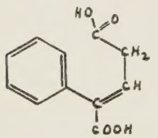
vorgelegt von
Heinrich Linkmann
aus Bad-Nauheim
1954

D 30

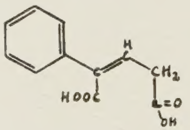
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Phenylierte Dicarbonsäuren mit entsprechend langer Kohlenstoffkette sind je nach den Reaktionsbedingungen sowohl zur Fünfring- als auch zur Sechsringbildung befähigt.

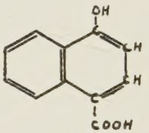
Während das Anhydrid der α-Phenylglutarsäure sich glatt mit Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan zur 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(4) cyclisieren lässt, gelingt der Ringschluss zur α-Naphthol-4-carbonsäure nicht mit dem α-Phenylglutaconsäureanhydrid. Es ist anzunehmen, dass die α-Phenylglutaconsäure in der Transform vorliegt und dadurch der Abstand zwischen Phenyl- und Carboxyl-Gruppe so gross ist, dass die Ringbildung nicht eintreten kann.



cis-Form

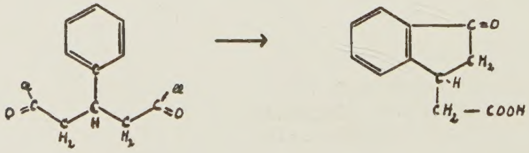


trans-Form

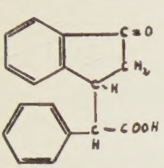


Bei der β-Phenylglutarsäure könnte man die Angliederung von zwei Fünfringen erwarten. Bei der Umsetzung des Anhydrids der Säure mit Aluminiumchlorid nach Friedel-Crafts wird Hydrindonyl-essigsäure gebildet. Eine nochmalige Cyclisierung dieser Säure durch Umsatz ihres Chlorids mit Aluminiumchlorid lässt sich jedoch nicht durchführen.

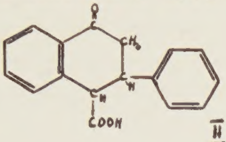
Aus dem Dichlorid der β-Phenylglutarsäure erhält man in Gegenwart von Aluminiumchlorid ebenfalls Hydrindonyl-essigsäure. Auch hier tritt die mögliche Bildung des zweiten Fünfringes nicht ein.



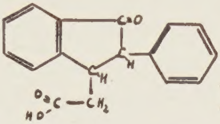
Bei den Cyclisierungsversuchen mit α,β-Diphenylglutarsäureanhydrid sind theoretisch drei Reaktionstypen zu erwarten:



I

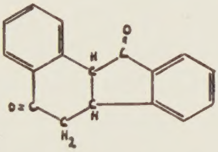


II



III

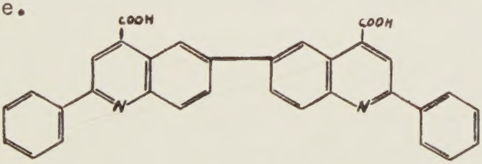
Es konnte gezeigt werden, dass sich die 2-Phenyl-hydrindonyl-essigsäure-(1) (III) gebildet hatte.
Behandelt man α,β-Diphenylglutarsäure-dichlorid mit Aluminiumchlorid, so erhält man durch Neubildung eines Sechsringes und eines Fünfringes das 1,2-Benzo-3,9-dioxo-3,4,10,11-tetrahydrofluoren (IV), das gleiche Produkt, das sich auch beim Auflösen der freien Säure in conc. Schwefelsäure bildet. Die hier ebenfalls mögliche Ausbildung von zwei Fünfringen tritt nicht ein.



IV

Im zweiten Teil der Arbeit werden einige Versuche beschrieben, die zum Ziele hatten, mit Hilfe der Döbnerschen Cinchoninsäure-Synthese neue polycyclische Systeme mit Stickstoffatomen aufzubauen.

Bei Verwendung von Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Benzidin traten, wie erwartet, beide Aminogruppen in Reaktion, sodass eine Bis-cinchoninsäure gebildet wurde, gleichgültig in welchem Mengenverhältnis man die Reaktionspartner zur Einwirkung brachte.



Anders verhielt sich o-Tolidin, hier konnte durch die Menge des angewandten Aldehyds und Brenztraubensäure der Verlauf der Kondensation bestimmt werden.

Die aus o-Dianisidin zu erwartende Dimethoxycinchonin-

säure konnte nicht isoliert werden. Bei Verwendung von Anisaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd oder Furfurol als Aldehydkomponenten trat keine Kondensation ein.

Acetaldehyd lieferte mit Benzidin und Brenztraubenräure eine Cinchoninsäure mit einer freien Aminogruppe. Verwendet man an Stelle von Benzidin o-Tolidin bezw. o-Dianisidin, so bleibt die Reaktion aus.

Die Anwesenheit von Methoxylgruppen, sei es im Aldehyd oder im angewandten Amin, verhindert stets den normalen Ablauf der Kondensation.

Lebenslauf

Am 19.Dezember 1916 wurde ich, Heinrich Linkmann, als Sohn des Gärtnermeisters Ludwig Linkmann und dessen Ehefrau Dorothea geb. Immel, in Bad Nauheim geboren. Von Ostern 1923 bis 1927 besuchte ich die Volksschule und trat dann in das Reformrealgymnasium zu Bad Nauheim ein. Im März 1936 legte ich an dieser Schule die Reifeprüfung ab. Anschliessend erfüllte ich meine Arbeitsdienstpflicht und begann im Wintersemester 1936/37 das Studium der Chemie an der Universität Giessen. Im August 1939 wurde ich zur Wehrmacht einberufen und im Frühjahr 1940 nochmals zum Studium freigestellt. Bis zu meiner erneuten Einberufung im Sommer 1940, setzte ich das Studium an der Universität Frankfurt fort. Nach 6½-jähriger Unterbrechung konnte ich im Herbst 1946 mein Studium wieder aufnehmen. Am 20.Mai 1949 bestand ich das Diplomexamen und begann später die vorliegende Arbeit.

1. Referent: Prof.Dr. Theodor Wieland
2. Referent: Prof.Dr. Carl Rohmann
Tag der mündlichen Prüfung: 28.Juni 1954

54/20 x'